

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 2 0 日

Masatoshi YUMOTO, et al. Q78197  
MICROCAPSULE, AND HEAT-SENSITIVE.....  
Darryl Mexic 202-293-7060  
October 28, 2003  
2 of 2

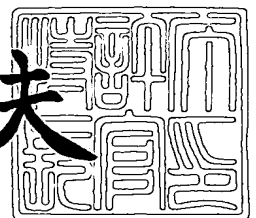
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 4 1 5 4 7  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 4 1 5 4 7 ]

出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 3 年 8 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 5 3 9 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-05141

【提出日】 平成15年 5月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 湯本 眞敏

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 田村 崇

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 伊藤 維成

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

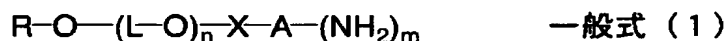
【発明の名称】 マイクロカプセル並びにそれを用いた感熱記録材料及び多色感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともイソシアネート化合物を用いて製造されるマイクロカプセルであって、前記イソシアネート化合物は、(A) 分子中にイソシアネート基を少なくとも 2 つ有する化合物と、(B) 片方の末端に活性水素を含む官能基を 2 個以上有する、ポリエーテル部分の重合度が 10～500 のポリエーテル誘導体と、の反応生成物であることを特徴とするマイクロカプセル。

【請求項 2】 前記ポリエーテル誘導体は、下記一般式 (1) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のマイクロカプセル。

【化 1】



(一般式 (1) 中、X は単結合、-CO- 又は -SO<sub>2</sub>- を表し、A は、アリアル基又はアルキル基を表し、m は 2 又は 3 を表し、L は、アルキレン基を表し、R は、アルキル基、アリアル基又はアシル基を表し、n は、10～500 を表す。)

【請求項 3】 ジアゾ化合物又は電子供与性染料前駆体を内包することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のマイクロカプセル。

【請求項 4】 支持体上に、ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセル及びカプラー、及び／又は電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセル及び顕色剤を含有する感熱記録層を備える感熱記録材料であって、前記マイクロカプセルは、請求項 3 に記載のマイクロカプセルであることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 5】 支持体上に、シアンに発色する感熱記録層と、マゼンタに発色する感熱記録層と、イエローに発色する感熱記録層と、を備え、前記感熱記録層の各々が、ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセル及びカプラー、又は電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセル及び顕色剤を含有する多色感熱記

録材料であって、前記マイクロカプセルの少なくとも 1 種は、請求項 3 に記載のマイクロカプセルであることを特徴とする多色感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感熱記録材料に利用することができるマイクロカプセル並びにそのマイクロカプセルを用いた感熱記録材料及び多色感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ファクシミリやプリンター等の記録媒体として普及している感熱記録材料は、主として支持体上に電子供与性染料前駆体の固体分散物を塗布乾燥させた材料を使用している。電子供与性染料前駆体を使用した記録方式は、材料も入手し易くかつ高い発色濃度や発色速度を示すとの利点を有するが、記録後の保存条件や加熱あるいは溶剤等の付着により発色し易く、記録画像の保存性や信頼性に問題があり、多くの改良が検討されてきた。

【0003】

記録画像の保存性を改善するための一つの方法として、電子供与性染料前駆体をマイクロカプセル中に内包し、記録層中で顕色剤と該染料前駆体とを隔離することにより、画像の保存性を高める方式が提案されている。この方式によって高い発色性と画像安定性を得ることができる。

【0004】

上記以外の感熱記録材料としては、ジアゾ化合物を利用した、いわゆるジアゾ型の感熱記録材料も研究されている。このジアゾ化合物は、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物など（カプラー）と反応して染料を形成するものであるが、同時に感光性も有し、光照射によりその活性を失うものである。これらの性質を利用して最近では感熱記録材料にも応用され、ジアゾ化合物とカプラーを熱で反応させて画像を形成し、その後、光照射して定着させることができる光定着型感熱記録材料が提案されている（例えば、非特許文献 1 参照。）。

【0005】

しかし、ジアゾ化合物を用いた記録材料は、化学的活性が高いため、低温であってもジアゾ化合物とカップラーが徐々に反応し、貯蔵寿命（シェルフライフ）が短いとの欠点があった。これに対する一つの解決手段として、ジアゾ化合物をマイクロカプセルで包含し、カップラーや水、塩基性化合物から隔離する方法が提案されている（例えば、非特許文献2参照。）。

#### 【0006】

また、感熱記録材料の応用分野の一つとして、多色感熱記録材料が注目されてきている。感熱記録による多色画像の再現は、電子写真記録方式やインクジェット方式に比べて難しいと言われてきたが、この点に関してはすでに、支持体上に電子供与性染料前駆体と顕色剤を主成分とする感熱記録層又はジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と加熱時に反応して発色するカップラーを含有する感熱記録層を2層以上積層することによって多色感熱記録材料を得られることが見い出されている。多色感熱記録材料においては、優れた色再現性を得るためにはマイクロカプセルの熱発色特性を高度に制御することが必須である。

#### 【0007】

従来、電子供与性染料前駆体やジアゾ化合物をマイクロカプセル中に包含させるには、一般に有機溶媒中にこれらの化合物を溶解させ（油相）、これを水溶性高分子の水溶液中（水相）に加えて乳化分散させる。このとき、壁材となるモノマーあるいはプレポリマーを有機溶媒相側か水相側の何れかに添加しておくことにより有機溶媒相と水相の界面に高分子壁を形成させマイクロカプセル化することができる（例えば、非特許文献3及び4参照。）。形成されるマイクロカプセル壁としては、ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ポリウレア、ポリウレタン、メラミン樹脂、ナイロンなど様々なものが使用可能である。また、ポリウレアやウレタン樹脂は、そのガラス転移温度が室温乃至200℃程度にあるためカプセル壁が熱応答性を示し、感熱記録材料を設計するのに好適である。

#### 【0008】

マイクロカプセルの製法としては、ポリウレタンあるいはポリウレア壁を有するマイクロカプセルの場合、まず有機溶媒中にジアゾニウム塩や電子供与性染料前駆体を溶解し、これに多価イソシアネート化合物を添加し、この有機相溶液を

水溶性高分子水溶液中で乳化させる。その後、水相に重合反応促進の触媒を添加するかまたは乳化液の温度を上げて多価イソシアネート化合物を水等の活性水素を有する化合物と重合させてカプセル壁を形成させる方法が従来から知られている。

#### 【0009】

上記ポリウレアあるいはポリウレタン壁の形成材料である多価イソシアネート化合物としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加体、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加体が主として使用されている（例えば、特許文献1及び2参照。）。

しかしながら、上記のような多価イソシアネート化合物を用いたポリウレアあるいはポリウレタンのカプセル壁であっても、前述したジアゾ化合物を用いた際の短いシェルフライフについてはまだ十分に改善されていない。即ち、シェルフライフが十分に長くない感熱記録材料は、製造後使用するまでの間に、例えば高温高湿の条件下に曝された場合に、「かぶり」と呼ばれる地肌の発色が現われ、印字画像の視認性を低下させる。このような問題を解決する為には例えばマイクロカプセルの壁厚を厚くする等の手段がある。しかしながらこのような手法を用いると熱印字時の発色感度の低下を引き起こす。従って、高い発色性を維持しながらシェルフライフを更に向上させることは非常に困難であった。

#### 【0010】

このような問題を解決する為に、多価イソシアネート化合物の一部をモノアルコール化合物と予め反応させた後に用いる方法が知られている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながらこの場合に用いられているモノアルコールの具体例は炭素数が2～9程度の化合物であり、アルコールの使用率を上げると感度は向上するもののかぶりは増加する。逆にアルコールの使用率を下げるとかぶりの防止は可能であるが感度向上の効果は不十分である。

#### 【0011】

さらに、前記多色感熱記録材料においては、シアン、マゼンタ及びイエローの感熱記録層が設けられており、これらは異なった加熱温度の付与により印字されることから、通常の感熱記録材料の感熱記録層に比べて更に優れた熱応答性が求

められる。上記従来のポリウレアあるいはポリウレタンのカプセル壁は、この要求を十分に満たすとは言えない。

#### 【0 0 1 2】

更に感熱記録材料の感熱記録層中には熱感度の向上の為の熱増感剤を添加する事ができる。熱増感剤としては既に、p-トルエンスルホンアミド等が優れた性能を示す事が知られているが（例えば、特許文献4参照。）、更に優れた性能を示すものとして特定の置換基を有するアリアルスルホンアミド化合物が挙げられる（例えば、特許文献5参照。）。多色感熱記録材料においては該感熱記録層のヘイズを小さくする為に、上記のアリアルスルホンアミド化合物を乳化して用いる必要がある。乳化の方法に関しては特に限定されるものではなく、従来の公知の方法を使用する事ができる。具体的には上記のアリアルスルホンアミド化合物を水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解し、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合、攪拌し、乳化分散物とする（例えば、特許文献6参照。）。

#### 【0 0 1 3】

しかしながら、かかる熱増感剤は通常結晶性物質であることから、これを含む乳化物は長期間の経時により結晶の析出が発生する等の問題点を生ずる場合があり、かかる熱増感剤を用いずに、あるいは少量の使用で十分な熱感度を有するマイクロカプセルの開発が望まれていた。

#### 【0 0 1 4】

このような課題に鑑み、少なくとも1種の（A）分子中に2個の活性水素を有し、かつ平均分子量が500から2万のポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリシロキサン鎖の少なくとも1種を有する化合物と（B）分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネートとの付加物を含むイソシアネート化合物の重合により得られるポリマーからなることを特徴とする熱応答性マイクロカプセルが開示されているが（特許文献7参照。）、ここで分子中に2個の活性水素を有し、かつ平均分子量が500から2万のポリエーテル鎖、ポリエステル鎖、ポリシロキサン鎖の少なくとも1種を有する化合物としては、これらポリマー鎖の両末端に活性水素を有するものしか開示されておらず、本発明のように、



片方の末端に活性水素を含む官能基を 2 個以上有する、ポリエーテル部分の重合度が 1 0 ～ 5 0 0 のポリエーテル誘導体を用いた場合の効果については全く言及がない。

**【 0 0 1 5 】****【特許文献 1】**

特開昭 6 2 - 2 1 2 1 9 0 号公報

**【特許文献 2】**

特開平 4 - 2 6 1 8 9 号公報

**【特許文献 3】**

特開平 5 - 3 1 7 6 9 4 号公報

**【特許文献 4】**

特公平 6 - 5 5 5 4 6 号公報

**【特許文献 5】**

特開平 9 - 3 9 3 8 9 号公報

**【特許文献 6】**

特開平 2 - 1 4 1 2 7 9 号公報

**【特許文献 7】**

特開平 1 1 - 5 5 0 号公報

**【非特許文献 1】**

佐藤弘次ら著「画像電子学会誌」、第 1 1 巻、第 4 号、1 9 8 2 年、  
2 9 0 - 2 9 6 頁

**【非特許文献 2】**

宇佐美智正ら著「電子写真学会誌」、第 2 6 巻、第 2 号、1 9 8 7 年  
、 1 1 5 ～ 1 2 5 頁

**【非特許文献 3】**

近藤朝士著「マイクロカプセル」、日刊工業新聞社、1 9 7 0 年

**【非特許文献 4】**

近藤保ら著「マイクロカプセル」、三共出版、1 9 7 7 年

**【 0 0 1 6 】**

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、感熱記録材料及び多色感熱記録材料に好適に使用することができるマイクロカプセルを提供することを目的とする。また本発明は、高感度で、高い発色性と優れた生保存性（長いシェルフライフ）を有する感熱記録材料を提供することを目的とする。さらに本発明は、高感度で、色再現性及び生保存性に優れた多色感熱記録材料を提供することを目的とする。

**【0017】****【課題を解決するための手段】**

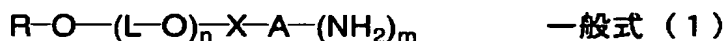
本発明者は、カプセル化に使用するイソシアネートに関して、感熱記録材料において高い発色性を維持しながらシェルフライフをさらに向上させる観点より鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は、

<1> 少なくともイソシアネート化合物を用いて製造されるマイクロカプセルであって、前記イソシアネート化合物は、(A) 分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物と、(B) 片方の末端に活性水素を含む官能基を2個以上有する、ポリエーテル部分の重合度が10～500のポリエーテル誘導体と、の反応生成物であることを特徴とするマイクロカプセルである。

**【0018】**

<2> 前記ポリエーテル誘導体は、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする<1>に記載のマイクロカプセルである。

**【0019】****【化2】****【0020】**

(一般式(1)中、Xは単結合、-CO-又は-SO<sub>2</sub>-を表し、Aは、アリアル基又はアルキル基を表し、mは2又は3を表し、Lは、アルキレン基を表し、Rは、アルキル基、アリアル基又はアシル基を表し、nは、10～500を表す。)

**【0021】**

<3> ジアゾ化合物又は電子供与性染料前駆体を内包することを特徴とする  
<1>又は<2>に記載のマイクロカプセルである。

**【0022】**

<4> 支持体上に、ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセル及びカプラー、及び／又は電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセル及び顕色剤を含有する感熱記録層を備える感熱記録材料であって、前記マイクロカプセルは、<3>に記載のマイクロカプセルであることを特徴とする感熱記録材料である。

**【0023】**

<5> 支持体上に、シアンに発色する感熱記録層と、マゼンタに発色する感熱記録層と、イエローに発色する感熱記録層と、を備え、前記感熱記録層の各々が、ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセル及びカプラー、又は電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセル及び顕色剤を含有する多色感熱記録材料であって、前記マイクロカプセルの少なくとも1種は、<3>に記載のマイクロカプセルであることを特徴とする多色感熱記録材料である。

**【0024】****【発明の実施の形態】**

以下、本発明のマイクロカプセル並びにそれを用いた感熱記録材料及び多色感熱記録材料について詳細に説明する。

**<マイクロカプセル>**

本発明のマイクロカプセルは、少なくともイソシアネート化合物を用いて製造されるマイクロカプセルであって、前記イソシアネート化合物は、(A)分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物と、(B)片方の末端に活性水素を含む官能基を2個以上有する、ポリエーテル部分の重合度が10～500のポリエーテル誘導体と、の反応生成物であることを特徴とする。

**【0025】****ーポリエーテル誘導体ー**

本発明にかかるポリエーテル誘導体は、その片方の末端に活性水素を含む官能基を2個以上有し、もう片方の末端には、活性水素を含む官能基を有さない化合

物である。

#### 【0026】

前記活性水素を含む官能基の具体例としては、例えば、水酸基、1級アミノ基、2級アミノ基、カルボキシル基等が挙げられる。この中でも、水酸基、1級アミノ基、2級アミノ基が好ましく、特に1級アミノ基が好ましい。前記ポリエーテル誘導体中に2個以上含まれる、活性水素を含む官能基はそれぞれ同一であっても異なってもよいが、同一であるのが好ましい。また、前記ポリエーテル誘導体が有する活性水素を含む官能基の数は、本発明のマイクロカプセルを感熱記録材料に用いた場合に、感度の点から3個以下が好ましい。

#### 【0027】

本発明において、前記ポリエーテル誘導体のポリエーテル部分の重合度は10～500であることを特徴とする。前記ポリエーテル誘導体のポリエーテル部分の重合度が10未満であると、本発明のマイクロカプセルを感熱記録材料に用いた場合に、カブリが増加する。また、前記重合度が500よりも大きいと、ポリエーテル誘導体の合成が困難になり、さらにポリエーテル誘導体が高粘度となる為にカプセル化時の調液、カプセル形成が困難になる。

#### 【0028】

前記ポリエーテル部分の具体例としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリスチレンオキシド、ポリシクロヘキシレンオキシド、ポリ（エチレンチオグリコール）、及びこれらの共重合体等が挙げられる。これらの化合物の繰り返し単位は、1種類であっても、2種以上の繰り返し単位からなる共重合体でも良い。

#### 【0029】

また、前記ポリエーテル部分は溶融点を有しても良く、この様な場合には特に40～180℃の溶融点を有することが好ましい。ここで、ポリエーテル部分の溶融点とは、ポリエーテル部分と同じ繰り返し単位及び重合度を有するポリエーテルの溶融点をいう。この様な溶融点を有するポリエーテル部分としては、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンオキシド、等が挙げられる。この溶融点は分子量によっても変化する為に一概には言えないが例えばポリエチレンオキシドの場合

では分子量が約1000以上の場合にこのような溶融点を有する。

### 【0030】

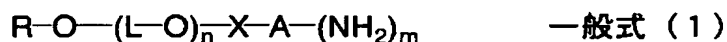
これらの中でもポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリスチレンオキシド、ポリシクロヘキシレンオキシド、ポリエチレンオキシドーポリプロピレンオキシドーブロック共重合体、ポリエチレンオキシドーポリプロピレンオキシドランダム共重合体等が好ましい。

### 【0031】

前記ポリエーテル誘導体としては、下記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。

### 【0032】

#### 【化3】



### 【0033】

一般式(1)中、Xは単結合、-CO-又は-SO<sub>2</sub>-を表し、Aは、アリアル基又はアルキル基を表し、mは2又は3を表し、Lは、アルキレン基を表し、Rは、アルキル基、アリアル基又はアシル基を表し、nは、10～500を表す。

### 【0034】

一般式(1)で表されるポリエーテル誘導体は合成が容易であるため、それを原料とする前記イソシアネート化合物及びマイクロカプセルの製造を容易に行うことができる。また、一般式(1)で表されるポリエーテル誘導体を原料として得られた本発明のマイクロカプセルを用いた感熱記録材料は、高感度化と低カプリの両立が可能となる。

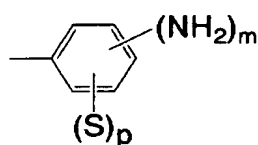
### 【0035】

一般式(1)において、Aで表されるアリアル基は2つまたは3つのNH<sub>2</sub>基を置換基として有し、さらにその他の置換基を有していてもよく、総炭素数6～30のものが好ましく、特に6～20が好ましい。Aで表されるアリアル基としては、一般式(1)における-A-(NH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>として、下記式で表されるものが

挙げられる。

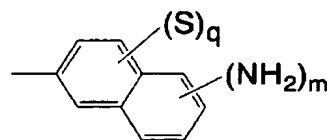
【0036】

【化4】



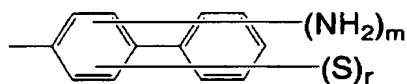
$$p=0, 1\sim 3$$

$$p + m \leq 5$$



$$q=0, 1\sim 5$$

$$q + m \leq 7$$



$$r=0, 1\sim 7$$

$$r + m \leq 9$$

【0037】

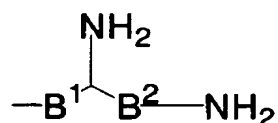
上記式において、SはAで表されるアリール基のNH<sub>2</sub>基以外のその他の置換基を表し、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基が好ましく、特にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基が好ましい。

【0038】

一般式(1)において、Aで表されるアルキル基は2つまたは3つのNH<sub>2</sub>基を置換基として有し、さらにその他の置換基を有していてもよく、また分岐を有していてもよく、総炭素数1~30のものが好ましく、特に1~20が好ましい。Aで表されるアルキル基の置換基としては、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基が好ましく、中でも特にアリール基が好ましい。Aで表されるアルキル基としては、一般式(1)における-A-(NH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>として、下記式で表されるものが挙げられる。

【0039】

【化5】

**B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup>: アルキレン基**

【0040】

上記Aとしては、アリール基が好ましい。

【0041】

一般式(1)において、mは2が好ましい。

【0042】

一般式(1)において、Lで表されるアルキレン基は、置換基を有していてもよく、また分岐を有していてもよく、総炭素数2～20のものが好ましく、特に2～10が好ましい。前記置換基としては、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アシル基が好ましく、中でも特にアリール基が好ましい。このようなアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、フェニルエチレン、シクロヘキシレン、ビニルエチレン、フェノキシメチルエチレン等が挙げられる。

【0043】

繰り返し単位-L-O-は、n個の繰り返しにおいてそれぞれ独立の基を表してもよいが、同一の基であることが特に好ましい。このような繰り返し単位を有するポリエーテル部分としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリスチレンオキシド、ポリシクロヘキシレンオキシド、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド-ブロック共重合体、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドランダム共重合体等が挙げられる。

【0044】

一般式(1)において、Rで表されるアルキル基は置換基を有していてもよく

、また分岐を有していてもよく、総炭素数 1～30 のものが好ましく、特に 1～20 が好ましい。前記置換基としてはアリール基、アルケニル基、アルコキシ基が好ましい。このようなアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル、イソプロピル、ベヘニル、ベンジル、アリル、オレイル、メトキシエチル等が挙げられる

#### 【0045】

一般式 (1) において、R で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、総炭素数 6～30 のものが好ましく、特に 6～20 が好ましい。前記置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基が好ましく、中でも特にアルキル基、アルコキシ基が好ましい。このようなアリール基としては、フェニル、ノニルフェニル、オクチルフェニル、フルオロフェニル、スチリルフェニル、フェニルエテニルフェニル、メトキシフェニル等が挙げられる。

#### 【0046】

一般式 (1) において、R で表されるアシル基は脂肪族のアシル基でも芳香族のアシル基でもよく、また置換基を有していてもよく、また分岐を有していてもよく、総炭素数 2～30 のものが好ましく、特に 2～20 が好ましい。前記置換基としてはアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基が好ましい。このようなアシル基としてはアセチル、ベンゾイル、(メタ) アクリロイル、オレオイル、ラウロイル、ステアロイル、メトキシベンゾイル等が挙げられる。

#### 【0047】

上記 R としては、アルキル基、アシル基が好ましく、特にアルキル基が好ましい。

なお、一般式 (1) で表されるポリエーテル誘導体は、後述のごとくニトロ基を還元してアミノ基を生じさせる工程を経て合成されてもよい化合物である。そのため、一般式 (1) で表されるポリエーテル誘導体がニトロ基を還元してアミノ基を生じさせる工程を経て合成される場合、R の置換基としては、ニトロ基は含まれない。

#### 【0048】

一般式 (1) において、n は 10～400 が好ましく、特に 10～300 が好



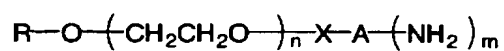
ましい。

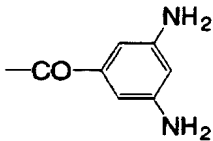
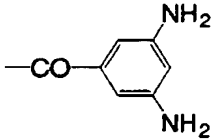
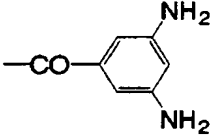
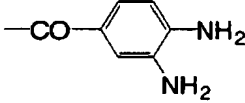
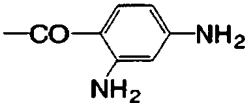
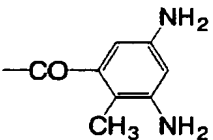
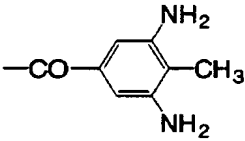
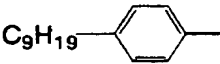
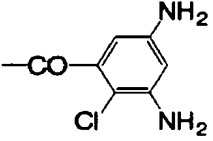
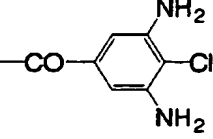
**【 0 0 4 9 】**

以下に、本発明にかかるポリエーテル誘導体の具体例を示すが、本発明は下記具体例によって限定されるものではない。

**【 0 0 5 0 】**

## 【化 6】



No	R-	$-X-A-(NH_2)_m$	n
1-1	CH <sub>3</sub> -		98
1-2	CH <sub>3</sub> -		110
1-3	CH <sub>3</sub> -		90
1-4	CH <sub>3</sub> -		98
1-5	CH <sub>3</sub> -		45
1-6	CH <sub>3</sub> -		45
1-7	(n)C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -		17
1-8			113
1-9	CH <sub>3</sub> -		98

【0051】

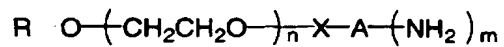
## 【化 7】

$$R-O-(CH_2CH_2O)_n-X-A-(NH_2)_m$$

No	R-	$-X-A-(NH_2)_m$	n
1-10	$C_8H_{17}CH=CH-C_7H_{14}CO-$		45
1-11	$CH_3-$		98
1-12	$CH_3-$		90
1-13	$CH_3-$		98
1-14	$C_2H_5-$		75
1-15	$CH_3-$		45
1-16	$CH_3-$		98
1-17	$(n)C_{11}H_{23}CO-$		45
1-18	$CH_3-$		98
1-19	$CH_3-$		20

【0052】

## 【化 8】

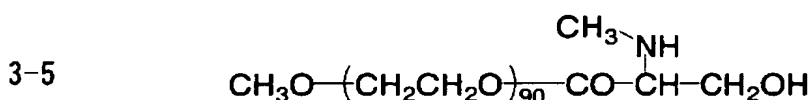
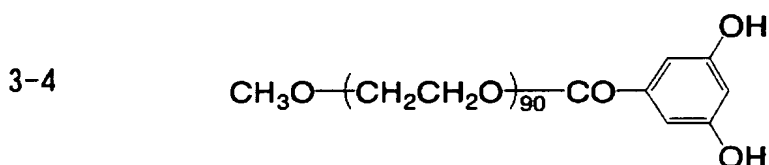
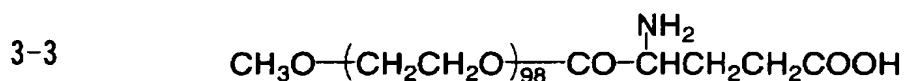
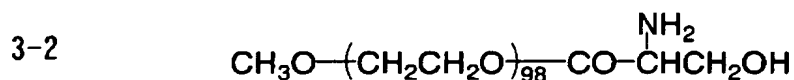
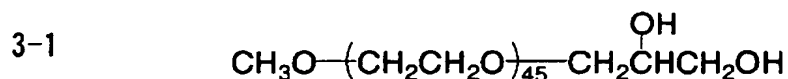


No	R-	$-X-A-(NH_2)_m$	n
1-20	$C_{22}H_{45}-$	$-CH_2CH \begin{cases} CH_2NH_2 \\ CH_2NH_2 \end{cases}$	300
1-21	$CH_3-$	$-CO-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$	98

【 0 0 5 3 】



## 【化 10】



## 【0055】

一般式(1)で表されるポリエーテル誘導体は、公知の方法により合成することができる。合成法としてはJ. Org. Chem. 45、5364(1980)、特開平11-263834、Eur. Poly. J. 19、341(1983)、J. Am. Chem. Soc. 118、10150(1996)、Tetrahedron Letters 43、1529(2002)などを参考にすることができる。例えばAがアリール基を表す場合には、下記一般式(2)で表される化合物と下記一般式(3)で表される芳香族ニトロ化合物とを反応させ、一般式(4)の化合物を得た後に、接触水素還元用触媒存在下に、水素還元することにより製造することができる。

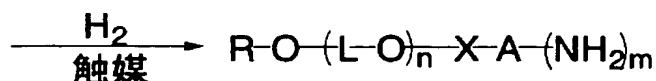
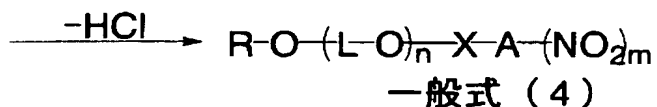
## 【0056】

【化 11】



一般式 (2)

一般式 (3)



R, L, A, X, n, m は一般式 (1) と同義

【0057】

一般式 (2) で表される化合物と一般式 (3) で表される化合物との反応には、トリエチルアミン、ピリジン、DBU、水素化ナトリウム等の塩基を使用することが好ましい。該反応には溶媒を使用してもよく、溶媒としてはトルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、塩化メチレンが好ましい。該反応の温度としては、0℃～100℃又は使用する溶媒の還流温度が好ましい。

【0058】

一般式 (4) の化合物の水素還元を用いる接触水素還元用の触媒は、公知の触媒を使用することができ、該触媒に関しては、「第4版実験化学講座26」251頁～266頁（日本化学会編、丸善、1992年）に詳しい。また溶媒を使用してもよく、溶媒としてはメタノール、エタノール、2-プロパノール、テトラヒドロフラン、クロロホルムが好ましい。該反応の反応温度は0℃～60℃又は使用する溶媒の還流温度が好ましい。

【0059】

本発明に用いられる分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物としては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-

ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシビフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレン-1, 4'-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3'-ジイソシアネート、4-クロロキシリレン-1, 3'-ジイソシアネート、2-メチルキシリレン-1, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2'-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2'-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2'-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 3'-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン及び1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。更に、これら分子中にイソシアネート基を2つ有する化合物とエチレングリコール類、ビスフェノール類等の2官能アルコール、フェノール類との付加反応物も利用できる。

#### 【0060】

更に分子中に3つ以上のイソシアネート基を有する化合物も利用できる。このような化合物の例としては前述の、分子中にイソシアネート基を2つ有する化合物を主原料とし、これらの3量体(ビューレットあるいはイソシアヌレート)、トリメチロールプロパンなどのポリオールと分子中にイソシアネート基を2つ有する化合物との付加体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等の重合性基を有するイソシアネート化合物の重合体、リジントリイソシアネートなども用いることができる。

#### 【0061】

これらの分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物のうち、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、又は、キシレンジイソシアネート若しくはその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート若しくはその水添物を主原料としこれらの3量体(ビューレット



あるいはイソシヌレート)の他、トリメチロールプロパンとのアダクト体として多官能としたものが好ましい。これらの化合物については「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(岩田敬治編、日刊工業新聞社発行(1987))に記載されている。

#### 【0062】

これらの中で、更に好ましくは、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート、トリメチロールプロパンとキシリレン-1, 4-ジイソシアネートまたはキシリレン-1, 3-ジイソシアネートとの付加物であり、特にキシリレン-1, 4-ジイソシアネート及びキシリレン-1, 3-ジイソシアネート、トリメチロールプロパンとキシリレン-1, 4-ジイソシアネートまたはキシリレン-1, 3-ジイソシアネートとの付加物が好ましい。

#### 【0063】

本発明にかかるイソシアネート化合物は、前記分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物と前記ポリエーテル誘導体との反応生成物である。好ましくは、前記分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物と、一般式(1)で表されるポリエーテル誘導体との反応により得られるウレア基を通じて結合している反応生成物である。詳細には、前記イソシアネート化合物は、イソシアネート基を少なくとも2つ有する脂肪族、環状脂肪族および／または芳香族化合物、好ましくは脂肪族および／または環状脂肪族化合物と、一般式(1)で表されるポリエーテル誘導体とを反応させることにより得られる反応生成物である。

前記イソシアネート化合物を製造する際の、前記分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物中のイソシアネート基と、前記ポリエーテル誘導体中の活性水素を含む官能基のモル比として、1.5/1～30/1であることが好ましく、2/1～20/1が特に好ましい。

前記反応比率が1.5/1以上であれば、カプセル化反応を行う場合に十分なイソシアネート基量を確保できるためカプセル化反応を容易に行わせることができる。また、前記反応比率が30/1以下であれば、本発明のマイクロカプセル

を感熱記録材料に用いた場合に感度を向上させることができる。

#### 【0064】

前記イソシアネート化合物は、前記分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物と前記ポリエーテル誘導体とを、活性水素を有さない有機溶剤中で、室温または加熱（約20～80℃）しながら攪拌することにより、あるいはオクチル酸第1錫、ジブチル錫ジアセテート等の触媒を添加しながら低温（約10～60℃）で、反応させることにより得ることができる。

活性水素を有さない有機溶剤の具体例としては、例えば酢酸エチル、クロロホルム、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトン、アセトニトリル、トルエン等が挙げられる。

#### 【0065】

前記イソシアネート化合物の製造に供される、前記分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物と前記ポリエーテル誘導体とは、各々、1種でも2種以上の混合物であってもよい。

#### 【0066】

前記イソシアネート化合物は、本発明のマイクロカプセルの製造に、原料（カプセル壁材）として供される。本発明のマイクロカプセルの製造の際、前記イソシアネート化合物以外に、公知の、分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物を併用することもでき、その具体例は上述のとおりである。前記イソシアネート化合物及び分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物は、各々単独で用いても2種以上を併用することもできる。

本発明のマイクロカプセルの製造の際の、前記イソシアネート化合物と前記分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物との質量比は、100/0～5/95が好ましく、50/50～5/95が特に好ましい。

#### 【0067】

本発明のマイクロカプセルの製造は、例えば、分子中に2ヶ以上の活性水素原子を有する化合物との反応で行なわれる。前記分子中に2ヶ以上の活性水素原子を有する化合物の具体例としては、例えば、水その他、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系化合物、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン

等の多価アミン系化合物等、またはこれらの混合物等が挙げられる。これらの内で特に水を用いて重合させる事が好ましい。この結果としてポリウレタン及び／又はポリウレア壁を有するマイクロカプセルが製造される。

#### 【0068】

マイクロカプセルの製造に必要な他の成分、すなわちカプセルに封入する物質、疎水性溶媒、水相等は、当該技術の現状に対応するものが可能である。カプセルに封入することの可能な物質の例としては、例えば、香料油、植物保護剤、反応性接着剤、ジアゾ化合物、電子供与性染料前駆体および医薬であるが、本発明のマイクロカプセルを感熱記録材料に供する場合には、ジアゾ化合物または電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセルを製造するのが好ましい。ジアゾ化合物または電子供与性染料前駆体を用いる場合には、それらを高沸点溶媒に溶解させてマイクロカプセルに内包させることが好ましい。

#### 【0069】

##### <感熱記録材料>

本発明の感熱記録材料は、支持体上に、ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセル及びカプラー、及び／又は電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセル及び顕色剤を含有する感熱記録層を備える感熱記録材料であって、前記マイクロカプセルは、本発明のマイクロカプセルであることを特徴とする。

さらに本発明の多色感熱記録材料は、支持体上に、シアンに発色する感熱記録層と、マゼンタに発色する感熱記録層と、イエローに発色する感熱記録層と、を備え、前記感熱記録層の各々が、ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセル及びカプラー、又は電子供与性染料前駆体を内包するマイクロカプセル及び顕色剤を含有する多色感熱記録材料であって、前記マイクロカプセルの少なくとも1種は、本発明のマイクロカプセルであることを特徴とする。

本発明においては、前記支持体として透明支持体を用いた場合、前記支持体の感熱記録層の設けられた面と反対の面に所望によりブラックの感熱記録層が設けられてもよい。

#### 【0070】

本発明のマイクロカプセル中に内包される電子供与性染料前駆体としては、ト

リアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物等が挙げられるが、特にトリアリールメタン系化合物及びキサンテン系化合物が、発色濃度が高く有用である。

### 【0071】

これらの具体例としては、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) - 6ジメチルアミノフタリド (即ちクリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノ) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (1, 3-ジメチルインドール-3-イル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3- (o-メチル-p-ジメチルアミノフェニル) - 3- (2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3- (o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル) - 3- (1'-エチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、4, 4'-ビス (ジメチルアミノ) ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクトム、ローダミン (p-ニトロアニリノ) ラクトム、ローダミン-B- (p-クロロアニリノ) ラクトム、2-ベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-イソアミルエチルアミノフルオラン、2- (o-クロロアニリノ) - 6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、3-メチルースピロージナフトピラン、3-エチルースピロージナフトピラン、3, 3'-ジクロロースピロージナフトピラン、3-ベンジルピロジナフトピラン、3-プロピルースピロージベンゾピラン等が挙げられる。

前記電子供与性染料前駆体は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

### 【0072】

前記電子供与性染料前駆体と組み合わせて用いられる電子受容性化合物（顕色剤（マイクロカプセルには内包されない））としては、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられる。これらの中でも特に、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。

例えば、2, 2-ビス（p-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノール A）、2, 2-ビス（p-ヒドロキシフェニル）ペンタン、2, 2-ビス（p-ヒドロキシフェニル）エタン、2, 2-ビス（p-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2-ビス（4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル）プロパン、1, 1-（p-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1, 1-（p-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1-（p-ヒドロキシフェニル）ペンタン、1, 1-（p-ヒドロキシフェニル）-2-エチルヘキサン、3, 5-ジ（ $\alpha$ -メチルベンジル）サリチル酸及びその多価金属塩、3, 5-ジ（tert-ブチル）サリチル酸及びその多価金属塩、3- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルサリチル酸及びその多価金属塩、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-フェニルフェノール及びp-クミルフェノールを挙げることができる。

前記電子受容性化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

### 【0073】

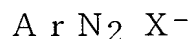
前記感熱記録層には、その反応を促進するための増感剤を添加することが好ましい。増感剤としては、分子内に芳香族性の基と極性基を適度に有している低融点有機化合物が好ましい。その具体例としては、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、 $\alpha$ -ナフチルベンジルエーテル、 $\beta$ -ナフチルベンジルエーテル、 $\beta$ -ナフトエ酸フェニルエステル、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\beta$ -ナフトエ酸フェニルエステル、 $\beta$ -ナフトール-（p-クロロベンジル）エーテル、1, 4-ブタンジオールフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-p-メチルフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-p-エチルフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-m-メチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-（p-トリルオキシ）エタン、1-フェノキシ-2-（p-エチルフェノキシ）エタン、1-フェノキシ-2-（p-クロロフェノキシ）エタン、p-ベンジルビフェニル、p-トル

エンスルホンアミド、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルスルホンアミド、4-n-ペンチルオキシフェニルスルホンアミド等が挙げられる。

前記増感剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

#### 【0074】

本発明のマイクロカプセルに内包されるジアゾ化合物は、公知のものを使用することができる。ジアゾ化合物とは、下記一般式で表わされる化合物をいう。



式中Arはアリール基を表わし、X<sup>-</sup>は酸アニオンを表す。

#### 【0075】

前記ジアゾ化合物は、フェノール化合物あるいは活性メチレンを有する化合物と反応し、いわゆる染料を形成可能であり、さらに光（一般的には紫外線）照射により分解し、脱窒素してその反応活性を失うものである。

前記ジアゾ化合物の具体例としては、2,5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチリル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-クロルベンゼンチオジアゾニウム、2,5-ジヘプチルオキシ-4-クロルベンゼンチオジアゾニウム、3-(2-オクチルオキシエトキシ)-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、4-N,N-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-(N-ヘキシル-N-(1-メチル-2-(p-メトキシフェノキシ)エチル)アミノ)-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム及び4-N-ヘキシル-N-トリルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウムの塩等を挙げることができる。

#### 【0076】

前記ジアゾ化合物の酸アニオンには、ヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、1,5-ナフタレンスルホネート塩、パーフルオロアルキルカルボネート塩、パーフルオロアルキルスルフォネート塩、塩化亜鉛塩、及

び塩化錫塩などを用いることができる。好ましくは、ヘキサフルオロフォスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、及び1, 5-ナフタレンスルホネート塩が、水溶性が低く、有機溶剤に可溶であるので好適である。

前記ジアゾ化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

#### 【0077】

ジアゾ化合物を内包するマイクロカプセルを用いた感熱記録層においては、アリールスルホンアミド化合物などの公知の熱増感剤が添加されていても良い。具体的には、トルエンスルホンアミドやエチルベンゼンスルホンアミドなどが挙げられる。

前記熱増感剤は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

#### 【0078】

ジアゾ化合物と反応して色素を形成するカプラーは、乳化分散及び／又は固体分散することにより微粒子化して使用される。

前記カプラーの具体例としてはレゾルシン、フルルグルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシプルピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、2, 5-ジ-*n*-ヘプチルオキシアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラズロン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラズロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラズロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラズロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラズロン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)-2-メチルカーボネイトシクロヘキサン-3, 5-ジオン、1-(2-ドデシルオキシフェニル)シクロヘキサン-3, 5

ージオン、N-フェニル-N-ドデシルバルビツール酸、N-フェニル-N- (2, 5-ジオクチルオキシフェニル) バルビツール酸及びN-フェニル-N- (3-ステアリルオキシ) ブチルバルビツール酸を挙げることができる。

前記カプラーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。前記カプラーを2種以上併用し、目的の発色色相を得ることもできる。

#### 【0079】

さらに、色素形成反応を促進させるために、乳化分散及び／又は固体分散して微粒子化した塩基化合物を添加するのが一般的である。塩基化合物としては無機あるいは有機の塩基化合物のほか、加熱時に分解等によりアルカリ物質を放出するような化合物も含まれる。代表的なものとしては、有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素およびチオ尿素さらにそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物があげられる。

これらの具体例としてはトリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2, 4, 5-トリフリル-2-イミダゾリン、1, 2-ジフェニル-4, 4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、1, 2-ジシクロヘキシルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N, N'-ジベンジルピペラジン、4, 4'-ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノベンゾチアゾール、及び2-ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾールを挙げることができる。

前記塩基化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

#### 【0080】

ジアゾ化合物又は電子供与性染料前駆体を内包する本発明のマイクロカプセルの製造は、例えば、以下のようにして行われる。



マイクロカプセルの芯を形成するための疎水性溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましい。具体的には、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、ジフェニルエタンアルキル付加物、アルキルビフェニル、塩素化パラフィン、トリクレジルフォスフェートなどの燐酸系誘導体、マレイン酸-ジ-2-エチルヘキシル等のマレイン酸エステル類、及びアジピン酸エステル類などを挙げることができる。これらは2種以上混合して用いてもよい。ジアゾニウム塩化合物や電子供与性染料前駆体のこれらの疎水性溶媒に対する溶解度が充分でない場合は、更に低沸点溶剤を併用することができる。併用する低沸点有機溶媒としては、沸点40～100℃の有機溶媒が好ましく、具体的には酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン及びアセトンなどを挙げることができる。また、これらを2種以上混合して用いてもよい。低沸点（沸点約100℃以下のもの）の溶媒のみをカプセル芯に用いた場合には、溶媒は蒸散し、カプセル壁とジアゾニウム塩化合物や電子供与性染料前駆体のみが存在するいわゆるコアレスカプセルが形成され易い。

#### 【0081】

ジアゾ化合物の種類によっては、マイクロカプセル化反応中の水相側へ移動する場合があります、これを抑制するために、あらかじめ酸アニオンを水溶性高分子溶液中に適宜添加しても良い。この酸アニオンとしては、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{B}(-\text{Ph})_4^-$  [Phはフェニル基]、 $\text{ZnCl}_2^-$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$  (nは1～9の整数) 及び  $\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_3^-$  (pは1～9の整数) を挙げることができる。

また、保存安定性や発色感度調整等のために種々の添加剤を併用することも可能である。

#### 【0082】

本発明においてマイクロカプセル化の際、マイクロカプセル壁を形成するためのイソシアネート化合物の重合に用いる活性水素を有する化合物としては、一般に水が使用されるが、ポリオールを芯となる有機溶媒中あるいは分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、上記活性水素を有する化合物（マイクロカプセル壁の原料の一つ）として用いることができる。具体的にはプロピレングリコール、グリセリン及びトリメチロールプロパンなどが挙げられる。またポリオー

ルの代わりに、あるいは併用してジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等のアミン化合物を使用しても良い。これらの化合物も先の「ポリウレタン樹脂ハンドブック」に記載されている。

#### 【0083】

マイクロカプセルの油相を水相中に分散するための水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体、エチレン／無水マレイン酸共重合体、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン／アクリル酸共重合体、酢酸ビニル／アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム及びアルギン酸ナトリウムを挙げることができる。これらの水溶性高分子は、イソシアネート化合物と反応しないか、又は極めて反応し難いものが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは予め反応性をなくしておくことが必要である。

#### 【0084】

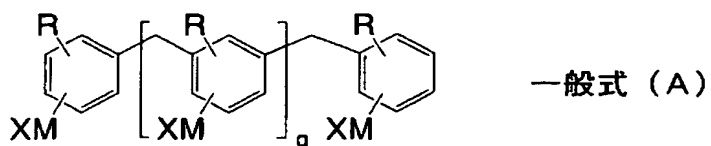
本発明では、界面活性剤を油相あるいは水相の何れに添加して使用しても良いが、有機溶媒に対する溶解度が低いために水相に添加する方が容易である。添加量は油相の質量に対し0.1～5質量%、特に0.5～2質量%が好ましい。一般に乳化分散に用いる界面活性剤は、比較的長鎖の疎水基を有する界面活性剤が優れているとされており「界面活性剤便覧」（西一郎ら、産業図書発行（1980））、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸などのアルカリ金属塩を用いることができる。

#### 【0085】

本発明では、界面活性剤（乳化助剤）として、下記一般式（A）に示す芳香族スルホン酸塩のホルマリン縮合物や芳香族カルボン酸塩のホルマリン縮合物などの化合物を使用することもできる。

#### 【0086】

## 【化12】



## 【0087】

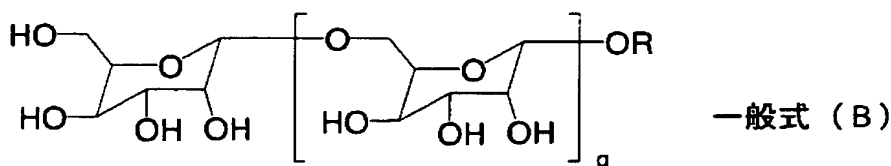
一般式 (A) において、R は炭素原子数 1～4 のアルキル基を表し、X は  $\text{SO}_3^-$  または  $\text{COO}^-$  を表し、M はナトリウム原子またはカリウム原子を表し、そして q は 1～20 の整数を表わす。一般式 (A) に示す化合物については特開平 6-297856 号に記載されている。

## 【0088】

また、下記一般式 (B) に示すアルキルグルコシド系化合物も同様に使用することができる。

## 【0089】

## 【化13】



## 【0090】

一般式 (B) において、R は炭素原子数 4～18 のアルキル基を、q は 0～2 の整数を表わす。

## 【0091】

本発明においては、いずれの界面活性剤も、単独で使用してもよいし、二種以上適宜併用してもよい。

## 【0092】

前記ジアゾ化合物（あるいは電子供与性染料前駆体）、高沸点溶媒等からなる溶液と本発明にかかるイソシアネート化合物との混合液（油相）を、界面活性剤及び水溶性高分子からなる水溶液（水相）に添加する。その際、水溶液をホモジナイザー等の高シェア攪拌装置で攪拌させながら、添加することにより乳化分散

させる。乳化後、イソシアネート化合物の重合反応触媒を添加するか、乳化物の温度を上昇させてカプセル壁形成反応を行なう。

#### 【0093】

調製されたジアゾ化合物を内包したマイクロカプセル液には、更にカップリング反応失活剤を適宜添加することができる。この反応失活剤の例としては、ヒドロキノン、重亜硫酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、次亜リン酸、塩化第1スズ及びホルマリンを挙げることができる。これらの化合物については、特開昭60-214992号公報に記載されている。

また通常、カプセル化の過程で、水相中にジアゾ化合物が溶出することが多いが、これを除去する方法として、濾過処理、イオン交換処理、電気泳動処理、クロマト処理、ゲル濾過処理、逆浸透処理、限外濾過処理、透析処理、活性炭処理などの方法を利用することができる。この中でもイオン交換処理、逆浸透処理、限外濾過処理及び透析処理が好ましく、特に、陽イオン交換体による処理、陽イオン交換体と陰イオン交換体の併用による処理が好ましい。これらの方法については、特開昭61-219688号公報に記載されている。

#### 【0094】

本発明においては、感熱記録層中に電子受容性化合物、熱増感剤、カプラー及び塩基化合物などを添加することができる。これらは、適宜混合して、別々に乳化分散、あるいは固体分散、微粒化して添加、あるいは適宜混合してから、乳化分散あるいは固体分散、微粒化して添加することができる。乳化分散する方法は、有機溶媒中にこれらの化合物を溶解し、水溶性高分子水溶液をホモジナイザー等で攪拌中に添加する。微粒子化を促進するにあたり、前述の疎水性有機溶媒、界面活性剤、水溶性高分子を使用することが好ましい。

#### 【0095】

カプラーおよび塩基化合物、電子受容性化合物、熱増感剤などを固体分散するには、これらの粉末を水溶性高分子水溶液中に投入しボールミル等の公知の分散手段を用いて微粒子化し、使用することができる。微粒子化に際しては、熱感度、保存性、記録層の透明性、製造適性などの感熱記録材料及びその製造方法に必要な特性を満足しうる粒子直径を得るように行なうことが好ましい。

**【0096】**

前記マイクロカプセル液と、前記熱増感剤、電子受容性化合物、カプラー及び塩基化合物等の調製液とは、適当な割合で混合され支持体上に塗布される。一般には、ジアゾ化合物 1 モルに対して、カプラー 1～10 モル、好ましくは 2～6 モルが適当である。塩基化合物の最適添加量は塩基性の強度により異なるがジアゾ化合物の 0.5～5 モルが一般的である。

電子受容性化合物（顕色剤）は、電子供与性染料前駆体 1 モルに対して 0.5～30 モルの範囲内で一般に添加するが、好ましくは 1～20 モルの範囲で適宜添加する。さらに好ましく 3～15 モルの範囲内で添加する。熱増感剤は、電子供与性染料前駆体に対して一般に 0.1～20 モルの範囲内で添加するが、好ましくは 0.5～10 モルの範囲で適宜添加する。

**【0097】**

これらの塗布液を塗布する支持体としては、感熱記録材料の支持体として公知の材料を使用することができる。例えば、紙、紙上にクレー等を塗布した塗工紙、ポリエチレン、ポリエステル等を紙上にラミネートしたラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、トリアセチルセルロース等のプラスチックフィルムを挙げることができる。また透明支持体としては、上記のポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、さらにポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等のプラスチックフィルムを挙げることができる。

**【0098】**

本発明には、光堅牢性などを更に改善するために感熱記録層の上に保護層を設けてもよい。また、多色感熱記録材料においては、色再現性を更に良くするために感熱記録層の間に中間層を設けてもよい。これらに用いられる層の素材としては、水溶性高分子化合物もしくは疎水性高分子化合物のエマルジョン（ラテックス）が好ましい。

**【0099】**

本発明の多色感熱記録材料及びその記録方法について述べる。まず初めに、低エネルギーの熱記録でジアゾ化合物を含有する最外層の感熱記録層（第 1 感熱記録層、通常イエロー発色層）を発色させた後、該感熱記録層に含有されるジアゾ

化合物の吸収波長域の光を放出する光源を用いて全面光照射して、最上層の感熱記録層中に残存するジアゾ化合物を光分解させる。

#### 【0 1 0 0】

次いで、前回より高エネルギーで、第1層に含有されるジアゾ化合物の吸収波長域の光とは異なった光吸収波長域を有するジアゾ化合物を含有する第2層目の感熱記録層（第2感熱記録層、通常マゼンタ発色層）を発色させた後、該ジアゾ化合物の吸収波長域の光を放出する光源を用いて再度全面光照射し、これによって第2層目の感熱記録層中に残存するジアゾ化合物を光分解させる。最後に、更に高エネルギーで、最内層（第3感熱記録層、通常シアン発色層）の電子供与性染料前駆体を含有する層（第3層）を発色させて画像記録を完了する。

#### 【0 1 0 1】

上記の場合には、最外層及び第2層を透明な感熱層とすることが、各発色が鮮やかになるので好ましい。また本発明においては、支持体として透明な支持体を用い、上記3層のうち何れか一層を透明な支持体の裏面に塗布することにより、多色画像を得ることもできる。この場合には、画像を見る側と反対側の最上層の感熱層は透明である必要はない。

#### 【0 1 0 2】

上記ジアゾ化合物の光分解に使用する光源としては、通常紫外線ランプを使用する。紫外線ランプは管内に水銀蒸気を充填した蛍光管であり、管の内壁に塗布する蛍光体の種類により種々の発光波長を有する蛍光管を得ることができる。

#### 【0 1 0 3】

多色感熱記録材料においては、上記第3感熱記録層を適当なジアゾ化合物とカプラー化合物との組合せで作成することも可能である。

#### 【0 1 0 4】

#### 【実施例】

以下に実施例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は全て質量部を示す。

#### 【0 1 0 5】

#### 〔合成例1〕

本発明にかかるポリエーテル誘導体の具体的化合物例 1-1 の化合物 10 部を外温 80℃で 2 時間真空ポンプを用いて乾燥した後に、室温に戻し、窒素気流下、乾燥酢酸エチル 11 部、およびキシリレン-1, 3-ジイソシアナート 1.03 部を添加して、50℃で 3 時間攪拌を行い、イソシアネート化合物 (1) の溶液 (50 質量%) を得た。

#### 【0106】

##### [合成例 2]

合成例 1 の具体的化合物例 1-1 の化合物を具体的化合物例 1-2 の化合物に変更する以外は合成例 1 と同様にしてイソシアネート化合物 (2) の溶液 (50 質量%) を得た。

#### 【0107】

##### [合成例 3]

合成例 1 の具体的化合物例 1-1 の化合物を具体的化合物例 1-3 の化合物に変更する以外は合成例 1 と同様にしてイソシアネート化合物 (3) の溶液 (50 質量%) を得た。

#### 【0108】

##### [合成例 4]

合成例 1 の具体的化合物例 1-1 の化合物を具体的化合物例 1-4 の化合物に変更する以外は合成例 1 と同様にしてイソシアネート化合物 (4) の溶液 (50 質量%) を得た。

#### 【0109】

##### [実施例 1]

(感熱記録層塗布液 (A) の調製)

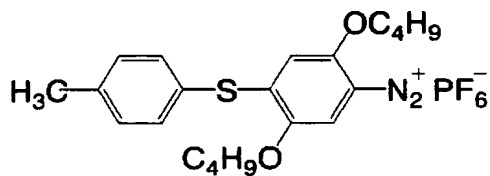
—ジアゾ化合物内包マイクロカプセル液の調製—

ジアゾ化合物として 420 nm に分解の最大吸収波長をもつ下記の化合物 (A-1) 3.5 部及び化合物 (A-2) 0.9 部を酢酸エチル 16.4 部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるイソプロピルビフェニル 7.3 部、フタル酸ジフェニル 2.5 部を添加し、加熱して均一に混合した。

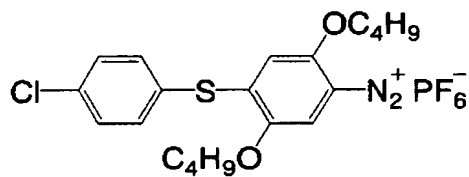
#### 【0110】

## 【化 14】

A-1



A-2



## 【0111】

上記混合物に、カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物（タケネート D110N、75 質量%酢酸エチル溶液、三井武田ケミカル（株）製）4.5 部と特願平 5-233536 号公報に記載の方法に従って合成したキシリレンジイソシアナート／ビスフェノール A 付加物の 30 質量%酢酸エチル溶液 4.5 部の混合物の 7.7 部に対して合成例 1 に記載のイソシアネート化合物（1）0.86 部を添加し、均一に攪拌した。別途、Scrapp AG-8（日本精化（株）製）0.36 部が添加された 8 質量%フタル化ゼラチン水溶液 7.7 部を用意し、前記ジアゾ化合物の混合液（溶液）を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水 20 部を加え均一化した後、40℃にて攪拌しながら 3 時間カプセル化反応を行なった。この後 35℃に液温を下げ、イオン交換樹脂アンバーライト IRA68（オルガノ社製）4.1 部、アンバーライト IRC50（オルガノ社製）8.2 部を加え、更に 1 時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固形分濃度が 20.0%になるように濃度調節しジアゾ化合物内包マイクロカプセル液を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定(LA-700, 堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で 0.51 μmであった。

## 【0112】



## ーカプラー乳化分散液の調製ー

カプラーとして2, 5-ジ-*n*-ヘプチルオキシアセトアニリド2. 4部とトリフェニルグアニジン2. 5部、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニルスルホンアミド3. 3部、4-*n*-ペンチルオキシフェニルスルホンアミド1. 7部、4, 4'-(*m*-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール5. 0部を、酢酸エチル8. 0部に溶解し、パイオニンA41C(竹本油脂(株)製)1. 0部を添加した後、加熱し均一に混合した。この混合物を、別途調製したゼラチン(#750ゼラチン、新田ゼラチン(株)製)10質量%水溶液75. 0部中に加えて、ホモジナイザーにて40℃で乳化分散した。この乳化液から残存する酢酸エチルを蒸発させ、固形分濃度が26.5質量%になるように濃度調節を行なった。

更に上記カプラー乳化分散液100部に対して、SBRラテックス(商品名SN-307, 48%液、住化エイビーエスラテックス(株)製)を26. 5%に濃度調整したものを9部添加して均一に攪拌してカプラー乳化分散液を得た。

## 【0113】

## ー感熱記録層塗布液(A)の調製ー

前記ジアゾ化合物内包マイクロカプセル液および前記カプラー乳化分散液を、内包しているジアゾ化合物/カプラー化合物の質量比が1/3. 2になるように混合し、感熱記録層塗布液(A)を得た。

## 【0114】

## (感熱保護層塗布液(D)の調製)

5. 0質量%のイタコン酸変性ポリビニルアルコール(KL-318、クラレ(株)製)水溶液61部に、20. 5質量%のステアリン酸亜鉛分散液(ハイドリンF115、中京油脂(株)製)2. 0質量部を添加し、下記に示す化合物(D-1)の2質量%水溶液8. 4部、フッ素系離型剤(ME-313、ダイキン社製)8. 0部、小麦粉澱粉(KF-4、籠島澱粉(株)製)0. 5部を添加し均一に攪拌した。これを母液と呼ぶ。

## 【0115】

$C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_{10}-H$  D-1

## 【0 1 1 6】

別途、イオン交換した 2 0 質量%のカオグロス（白石工業（株）製）水溶液 1 2 . 5 部、ポイズ 5 3 2 A（花王（株）製）0 . 0 6 部、ハイドリン Z - 7（中京油脂（株）製）1 . 8 7 部、1 0 質量%のポリビニルアルコール（P V A 1 0 5、クラレ（株））水溶液 1 . 2 5 部、2 質量%のドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 0 . 3 9 部を混合し、ダイノミルにて微分散を行なった。この液を顔料液と呼ぶ。上記母液 8 0 部に、顔料液 4 . 4 部を加え、3 0 分以上攪拌した。その後、Wetmaster500（東邦化学社製）2 . 8 部を添加し、更に 3 0 分以上攪拌して目的とする感熱保護層塗布液（D）を得た。

## 【0 1 1 7】

（塗布）

上質紙上にポリエチレンがラミネートされた印画紙用支持体の表面に、ワイヤーで感熱記録層塗布液（A）及び感熱保護層塗布液（D）をこの順に塗布、乾燥を行い、目的の感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は  $1 \text{ m}^2$  当たり各々 4 . 5 g 及び 1 g であった。

## 【0 1 1 8】

（熱記録）

サーマルヘッド K S T 型（京セラ（株）製）を用い、下記のように上記感熱記録材料の熱記録特性を評価した。

（1）単位面積あたりの記録エネルギーが  $3 4 \text{ mJ} / \text{mm}^2$  となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を設定し、該感熱記録材料に印字して、イエローの画像を記録した。

（2）その記録材料を発光中心波長  $4 2 0 \text{ nm}$ 、出力  $4 0 \text{ W}$  の紫外線ランプで 1 0 秒間照射し、未印字部分の画像を定着させた。イエロー画像の発色濃度は、マクベス濃度計（R D 9 1 8 型）にて発色部分の光学反射濃度を測定した。結果を表 1 の発色濃度として記す。

（3）またシェルフライフ（生保存性）の評価は、得られた感熱記録材料を、 $4 0 ^\circ \text{C}$ 、相対湿度 9 0 % に保った恒温恒湿槽に 2 4 時間保存した後、非印字部分を定着して地肌部分の光学反射濃度を測定することにより行った。結果を表 1 のカ

ブリ濃度として記す。

【0119】

[実施例 2]

実施例 1 のジアゾ化合物内包マイクロカプセル液の調製におけるカプセル壁材として合成例 1 に記載のイソシアネート化合物 (1) の代わりに合成例 2 に記載のイソシアネート化合物 (2) を用いる他は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作成した。

カプセルの平均粒径は  $0.50 \mu\text{m}$  であった。

【0120】

[実施例 3]

実施例 1 のジアゾ化合物内包マイクロカプセル液の調製におけるカプセル壁材として合成例 1 に記載のイソシアネート化合物 (1) の代わりに合成例 3 に記載のイソシアネート化合物 (3) を用いる他は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作成した。

カプセルの平均粒径は  $0.54 \mu\text{m}$  であった。

【0121】

[実施例 4]

実施例 1 のジアゾ化合物内包マイクロカプセル液の調製におけるカプセル壁材として合成例 1 に記載のイソシアネート化合物 (1) の代わりに合成例 4 に記載のイソシアネート化合物 (4) を用いる他は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作成した。

カプセルの平均粒径は  $0.56 \mu\text{m}$  であった。

【0122】

[実施例 5]

実施例 1 のカプラー乳化分散液の調製において、2, 5-ジ-*n*-ヘプチルオキシアセトアニリド 2.4 部とトリフェニルゲアニジン 1.2 部、4, 4'-*m*-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール 2.4 部を酢酸エチル 8.0 部に溶解し、加熱し均一に混合した以外は実施例 1 と同様の方法でカプラー乳化分散液を作成し、感熱記録材料を得た。感熱記録層の固形分としての塗布量は 1

m<sup>2</sup>当たり 3.2 g であった。

### 【0123】

#### [実施例 6]

実施例 1 のジアゾ化合物内包マイクロカプセル液の調製におけるカプセル壁材として合成例 1 に記載のイソシアネート化合物 (1) の代わりに合成例 3 に記載のイソシアネート化合物 (3) を用い、カプラー乳化分散液として実施例 5 で用いたカプラー乳化分散液を用いた他は実施例 1 と同様の方法で感熱記録材料を得た。

### 【0124】

#### [実施例 7]

実施例 1 のジアゾ化合物内包マイクロカプセル液の調製におけるカプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物 (タケネート D110N、75 質量%酢酸エチル溶液、三井武田ケミカル (株) 製) 4.5 部と特願平 5-233536 号公報に記載の方法に従って合成したキシリレンジイソシアナート／ビスフェノール A 付加物の 30 質量%酢酸エチル溶液 4.5 部の混合物を 6.9 部、合成例 1 に記載のイソシアネート化合物 (1) 1.7 部を用いた他は実施例 1 と同様にしてジアゾ化合物内包マイクロカプセル液を得た。

カプセルの平均粒径は 0.45  $\mu$ m であった。

このジアゾ化合物内包マイクロカプセル液と実施例 5 で用いたカプラー乳化分散液を用いた他は同様の方法で感熱記録材料を得た。

### 【0125】

#### [比較例 1]

実施例 1 のジアゾ化合物内包マイクロカプセル液の調製におけるカプセル壁材として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物 (タケネート D110N、75 質量%酢酸エチル溶液、武田薬品 (株) 製) 4.5 部と特願平 5-233536 号公報に記載の方法に従って合成したキシリレンジイソシアナート／ビスフェノール A 付加物の 30 質量%酢酸エチル溶液 4.5 部の混合物を 8.6 部用い、合成例 1 に記載のイソシアネート化合物 (1) を用いない他

は実施例 1 と同様にしてカプセル液を得た。

カプセルの平均粒径は  $1.0 \mu\text{m}$  であった。このジアゾ化合物内包マイクロカプセル液を用いた以外は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

### 【0 1 2 6】

#### [比較例 2]

比較例 1 に記載のジアゾ化合物内包マイクロカプセル液を用い、実施例 5 に記載のカプラー乳化分散液を用いた他は実施例 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

### 【0 1 2 7】

上記で得られた感熱記録材料（実施例 2 ～ 7 及び比較例 1 ～ 2）についても実施例 1 と同様にして評価した。その結果を表 1 に示す。

### 【0 1 2 8】

【表 1】

	発色濃度	カブリ濃度
実施例1	0.90	0.12
実施例2	0.90	0.12
実施例3	0.88	0.12
実施例4	0.82	0.13
実施例5	0.71	0.11
実施例6	0.64	0.11
実施例7	0.98	0.14
比較例1	0.61	0.13
比較例2	0.20	0.12

### 【0 1 2 9】

表 1 から明らかなように、本発明のマイクロカプセルを用いた実施例 1 乃至実施例 7 の感熱記録材料は、比較例と比べてカブリ濃度が同程度であり、かつ発色濃度が高いことがわかる。

### 【0 1 3 0】

#### [実施例 8]

（感熱記録層塗布液（B）の調製）

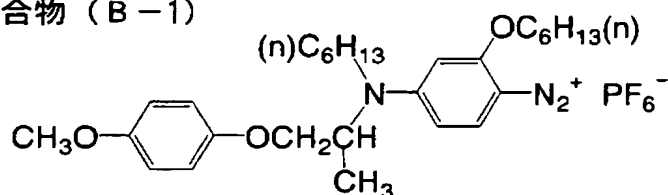
ージアゾ化合物内包マイクロカプセル液の調製ー

ジアゾ化合物として、365 nmに分解の最大吸収波長をもつ下記（B-1）に示す化合物2.8部、硫酸ジブチル2.8部、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（イルガキュア651、チバ・ガイギー（株）製）0.56部を酢酸エチル10.0部に溶解した。さらに高沸点溶媒であるイソプロピルピフェニルを5.9部およびリン酸トリクレジル2.5部を添加し、加熱して均一に混合した。

【0131】

【化15】

化合物（B-1）



【0132】

カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物（タケネートD110N、75質量%酢酸エチル溶液、三井武田ケミカル（株）製）7.6部を上記混合液にさらに添加し、均一に攪拌した。別途、10%質量ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2.0部を加えた6質量%ゼラチン（商品名：MGP-9066、ニッピゼラチン工業（株）製）水溶液6.4部を用意し、上記ジアゾ化合物の混合液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。

【0133】

得られた乳化液に水20部を加え均一化した後、攪拌しながら40℃で30分反応させ、この後60℃に昇温し、3時間カプセル化反応を行なった。この後35℃に液温を下げ、イオン交換樹脂アンバーライトIRA68（オルガノ社製）4.1部、アンバーライトIRC50（オルガノ社製）8.2部を加え、更に1時間攪拌した。その後イオン交換樹脂をろ過して目的のジアゾ化合物内包マイクロカプセル液を得た。カプセルの平均粒径は0.64 μmであった。

【0134】

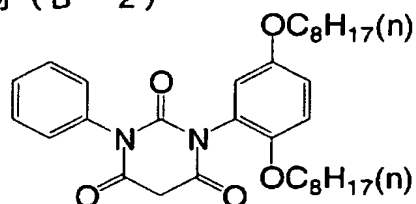
ーカプラー乳化分散液の調製ー

カプラーとして、下記に示す化合物 (B-2) 3.0 部、トリフェニルゲアニジン 8.0 部、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサンを 8.0 部、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール 8.0 部、下記に示す化合物 (B-3) 2.0 部、及び 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン 2.0 部を、酢酸エチル 10.5 部に溶解し、更に高沸点溶媒のりん酸トリクレジル 0.48 部、マレイン酸ジエチル 0.24 部及びパイオニン A41C (竹本油脂 (株) 製) 1.27 部を添加した後、加熱し均一に混合した。この混合物を、8 質量%ゼラチン (#750 ゼラチン、新田ゼラチン (株) 製) 水溶液 9.3 部中に加えてホモジナイザーにて乳化分散した。この乳化液から残存する酢酸エチルを蒸発させ、目的とするカプラー乳化分散液を得た。

【0135】

【化16】

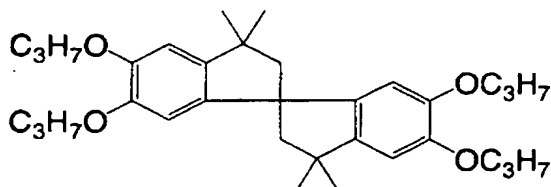
化合物 (B-2)



【0136】

【化17】

化合物 (B-3)



【0137】

—感熱記録層塗布液 (B) の調製—

前記ジアゾ化合物内包マイクロカプセル液および前記カプラー乳化分散液を、内包しているジアゾ化合物/カプラー化合物の質量比が 1.0/3.2 になるよ

うに混合し、感熱記録層塗布液 (B) を得た。

### 【0138】

(感熱記録層塗布液 (C) の調製)

—電子供与性染料前駆体カプセル乳化液の調製—

電子供与性染料前駆体として 3-(*o*-メチル-*p*-ジエチルアミノフェニル)-3-(1'-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド 0.39 部、紫外線吸収剤として 285 nm に最大吸収波長を持つ 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン 0.19 部及び酸化防止剤として 2,5-*tert*-オクチルハイドロキノ 0.29 部を、酢酸エチル 0.93 部に溶解し、さらに高沸点溶媒である フェネチルクメン 0.54 部を添加し、加熱して均一に混合して電子供与性染料前駆体溶液を調製した。カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパン付加物 (タケネート D110N) 1.0 部を、この溶液に更に添加し、均一に攪拌した。別途、10%ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 0.07 部が添加された 6 質量%ゼラチン (MGP-9066、ニッピゼラチン工業 (株) 製) 水溶液 36.4 部を用意し、前記電子供与性染料前駆体溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。このようにして得られた乳化分散液を一次乳化分散液と呼ぶ。

### 【0139】

別途 3-(*o*-メチル-*p*-ジエチルアミノフェニル)-3-(1'-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド 6.0 部、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン 3.0 部及び 2,5-*tert*-オクチルハイドロキノ 4.4 部を、酢酸エチル 14.4 部に溶解し、さらに高沸点溶媒である フェネチルクメン 8.4 部を添加し、均一に攪拌した溶液に、先に用いたタケネート D110N を 7.8 部及びメチレンジイソシアネート (ミリオネート MR200、日本ポリウレタン (株) 製) 5.9 部を添加し、均一に攪拌した。このようにして得られた溶液と、10%ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 1.2 部を前記の一次乳化分散液に添加しホモジナイザーにて乳化分散した。このようにして得られる液を二次乳化分散液と呼ぶ。この二次乳化分散液に、水 60.0 部及びジエチレントリアミン 0.4 部を加えて均一化した後、攪拌しながら 65℃に昇温



し、3.5時間カプセル化反応を行い、目的の電子供与性染料前駆体カプセル乳化液を得た。カプセルの平均粒子径は $1.9\mu\text{m}$ であった。

#### 【0140】

##### —電子受容性化合物分散液の調製—

電子受容性化合物として、ビスフェノールP30部をゼラチン(MGP-9066、ニッピゼラチン工業(株)製)2.0質量%水溶液82.5部中に添加し、さらに2質量%の2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム水溶液7.5部を加え、得られた混合物をボールミルにて24時間分散して分散液を作製した。この分散液に15質量%ゼラチン(#750ゼラチン、新田ゼラチン(株)製)水溶液36.0部を加え均一に攪拌して電子受容性化合物分散液を得た。分散液中の電子受容性化合物の平均粒径は $0.5\mu\text{m}$ であった。

#### 【0141】

##### —塗布液の調製—

次に上記の電子供与性染料前駆体カプセル乳化液、電子受容性化合物分散液、15質量%のゼラチン(#750ゼラチン、新田ゼラチン(株)製)水溶液及びスチルベン系蛍光増白剤(Whitex-BB、住友化学(株)製)を、電子供与性染料前駆体/電子受容性化合物の比率が $1/14$ 、電子供与性染料前駆体/#750ゼラチン= $1.1/1$ 、そして電子供与性染料前駆体/蛍光増白剤= $5.3/1$ となるように混合し、目的の塗布液を調製した。

#### 【0142】

##### (中間層塗布液(E)の調製)

14質量%のゼラチン(#750ゼラチン、新田ゼラチン(株)製)水溶液に4質量%ほう酸水溶液8.2部、(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウムの2質量%水溶液1.2部及び下記の化合物(E-1)2質量%水溶液7.5部を添加し、均一に攪拌し中間層塗布液(E)を調製した。

#### 【0143】

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2)_2$  E-1

#### 【0144】

(塗布)

上質紙上にポリエチレンがラミネートされた印画紙用支持体の表面に、ワイヤーバーで感熱記録層塗布液 (C)、中間層塗布液 (E)、感熱記録層塗布液 (B)、中間層塗布液 (E)、実施例 1 記載の感熱記録層塗布液 (A) 及び感熱保護層塗布液 (D) を、この順に塗布、乾燥を行い目的の多色感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は  $1 \text{ m}^2$  あたり各々 9 g、3 g、8 g、3 g、4.5 g、1 g であった。

### 【0 1 4 5】

(熱記録)

サーマルヘッド K S T 型 (京セラ (株) 製) を用い、下記のように上記多色感熱記録材料の熱記録特性を評価した。

(1) 単位面積あたりの記録エネルギーが  $35 \text{ mJ/mm}^2$  となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を調整し、該多色感熱記録材料に印字して、イエローの画像を記録した。

(2) その記録材料を発光中心波長  $420 \text{ nm}$ 、出力  $40 \text{ W}$  の紫外線ランプで 10 秒間照射した。

(3) 再度単位面積あたりの記録エネルギーが  $80 \text{ mJ/mm}^2$  となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を決め、印字して、マゼンタの画像を記録した。

(4) 発光中心波長  $365 \text{ nm}$ 、出力  $40 \text{ W}$  の紫外線ランプで 15 秒間照射した。

(5) 再度単位面積あたりの記録エネルギーが  $140 \text{ mJ/mm}^2$  となるようにサーマルヘッドに対する印加電力、パルス幅を調整し、印字してシアンの画像を記録した。この結果、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した記録部分は赤色に、マゼンタとシアンが重複した部分は青色に、イエローとシアンが重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ、シアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。未記録部は、灰白色であった。

イエロー、マゼンタ、シアンの各発色部分の光学反射濃度をマクベス RD 9 1

8 型濃度計で測定した。シェルフライフ（生保存性）の評価は、得られた多色感熱記録材料を 4 0℃、相対湿度 9 0 % に保った恒温恒湿槽に 2 4 時間放置した後、定着し、地肌部分の光学反射濃度（地肌カブリ濃度）を測定した。

**【 0 1 4 6 】****[ 実施例 9 ]**

実施例 8 において、感熱記録層（A）に用いるジアゾ化合物内包マイクロカプセル液として、実施例 3 に記載のジアゾ化合物内包マイクロカプセル液を用いた以外は実施例 8 と同様にして多色感熱記録材料を得た。上記で得られた感熱記録材料についても実施例 8 と同様にして評価した。その結果を表 2 に示す。

**【 0 1 4 7 】****【表 2】**

	印字部分の発色濃度			地肌カブリ濃度 (イエロー)
	イエロー	マゼンタ	シアン	
実施例 8	0.90	1.00	1.20	0.12
実施例 9	0.88	0.95	1.20	0.12

**【 0 1 4 8 】**

表 2 から明らかなように、本発明のマイクロカプセルを用いた実施例 8 及び実施例 9 の多色感熱記録材料は、発色濃度が高く、かつ比較例 1 及び 2 と比べてカブリ濃度が同程度であることがわかる。

**【 0 1 4 9 】****【発明の効果】**

本発明のマイクロカプセルを用いた感熱記録材料は、高感度で、高い発色性と優れた生保存性（長いシェルフライフ）を有する。また、本発明のマイクロカプセルを用いた多色感熱記録材料は、高感度で、色再現性及び生保存性に優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度で、高い発色性と優れた生保存性を有する感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、感熱記録層を備える感熱記録材料であって、前記感熱記録層に含有されるマイクロカプセルは、少なくともイソシアネート化合物を用いて製造されるマイクロカプセルであって、前記イソシアネート化合物は、（A）分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有する化合物と、（B）片方の末端に活性水素を含む官能基を2個以上有する、ポリエーテル部分の重合度が10～500のポリエーテル誘導体と、の反応生成物であることを特徴とする感熱記録材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 4 1 5 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社